

中孔都发达。图 7-2 中 a 和图 7-2 中 b 的活性炭孔径大，可用于脱色。图 7-2 中 c 是水蒸气活化的煤类粒状活性炭，用于水处理。图 7-2 中 d 是用椰子壳作原料由水蒸气活化的粒状活性炭。与用煤作原料的活性炭比，几乎全是由 2nm 以下的微孔组成，适合于分子尺寸较小的气相吸附。

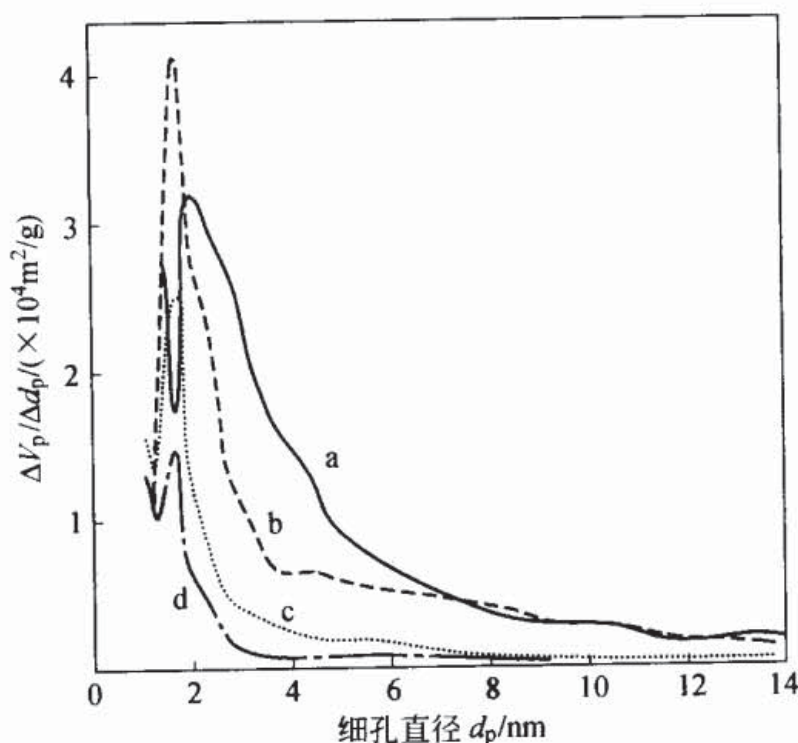


图 7-2 活性炭的孔径分布曲线

a—木炭类氯化锌活化；b—煤类长时间水蒸气活化；
c—煤类水蒸气活化；d—椰子壳水蒸气活化

活性炭粒子内的细孔分布是分形 (fractal) 的，大孔的壁上分布有中孔，中孔的壁上又分布有微孔。吸附质分子首先在大孔和中孔内扩散，再吸附在微孔中。纤维状活性炭由于纤维表面微孔是开口的，与粒状活性炭相比，吸附和脱附速度都很快。

7.1.3 实用吸附装置

在废气和废水处理等各种情况下,由于吸附质浓度、组成、处理量和排出方式不同,有各种形式的吸附装置。

① 固定床吸附装置 粒状活性炭的填充床有单层和多层两种。为了在活性炭再生时能够继续进行吸附操作,至少需要两层。将两层以上的填充层串接使活性炭层变长可以增加吸附时间。为了处理大量的废气和废水,可以增加吸附层的截面积或把两个以上的填充层平行连接。吸附层厚度小时,活性炭的利用效率降低。

② 移动床吸附装置 从吸附塔的上面间歇加入新的活性炭,劣化的活性炭从下面取出并再生。废水从下面往上流,连续处理。活性炭的利用效率高。

③ 流动床吸附装置 用多孔板把吸附塔分成上下几个流动层。在每一层设置特殊的活性炭喷嘴,活性炭在重力作用下从上面往下面运动。球形或小粒径活性炭容易在水流或气流的作用下流动,并能减小活性炭的磨耗。吸附速度快。

7.1.4 活性炭的用途

(1) 气相吸附

① 溶剂回收 含溶剂蒸气的空气通入到吸附塔中,粒状活性炭吸附溶剂蒸气,然后再将浓缩在活性炭上的溶剂蒸气在 100°C 的水蒸气中脱附,水蒸气冷却后将水和溶剂分离并回收溶剂。利用脱附后的水蒸气的液化热再产生低压水蒸气,压缩后又作脱附用的水蒸气。图 7-3 是节能型溶剂回收工艺流程^[2]。由于溶剂回收中反复进行吸附和脱附,大多

采用吸附速度和脱附速度很快的纤维状活性炭。

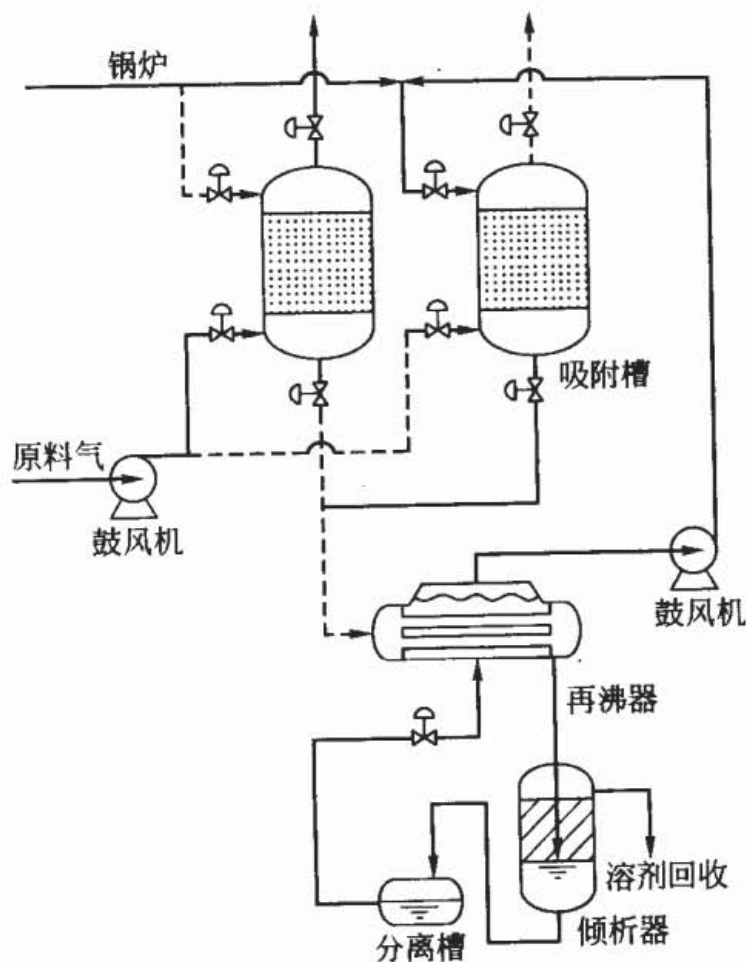


图 7-3 节能型溶剂回收工艺流程

② 除臭 粪便处理厂和下水处理厂使用除臭活性炭。溶剂蒸气在常温就能被活性炭吸附，但沸点低的氨气和硫化氢等臭气物质一般不能在活性炭上物理吸附，必须使用化学处理过的活性炭（浸渍活性炭）才能除去臭气物质。酸浸渍活性炭是把活性炭在硫酸或磷酸等不挥发性酸中进行浸渍处理。酸浸渍活性炭能吸附氨气和三甲胺等碱性气体，碱浸渍活性炭能吸附硫化氢和甲硫醇等酸性气体。由于胺能与醛反应，使用胺浸渍活性炭能除去胶合板家具散发出的甲醛和香

烟烟雾中的乙醛，甲醛是引起办公室症候群（sick house）的原因。

③ 含二噁英废气的处理 城市垃圾焚烧厂产生的废气中含有二噁英，除去二噁英的方法之一是采用粉末活性炭吸附。用鼓风机将石灰和粉末活性炭送进焚烧炉的烟道气流中，活性炭迅速吸附废气中的二噁英、汞和酸性气体。

④ 放射性废气的处理 原子能工业废气中含放射性的碘甲烷。使用添加了 5% 碘化钾或三亚乙基二胺的高表面积活性炭能吸附除去碘甲烷。

（2）液相吸附

① 废水处理 工业废水、下水和粪便的凝聚沉淀中和活性污泥中的 COD 成分和颜色在二次处理中不能充分除去，必须使用活性炭吸附方法进一步进行深度处理。采用吸附剂除去染料废水中的微量染料比较困难，特别是分散染料、硫化染料和含多个磺酸基的直接染料更难除去^[3]。着色物质的分子尺寸都比较大，孔径大的煤类活性炭比椰子壳活性炭的吸附速度快，因此采用煤类活性炭比较合适。下水经过深度处理后还可以作工业用水和冲洗厕所。

② 深度净水处理 净水处理中常使用活性炭。特别是为了除去霉臭，从春天到秋天都使用粉末活性炭，粉末活性炭能够吸附除去 2-甲基异冰片和地奥明（diosmin）等臭气成分。最近，三卤甲烷的致癌作用也引起了重视。自来水厂常加氯对水进行消毒，三卤甲烷就是氯与水中的有机物反应生成的。为了除去腐殖质等有机物，现在采用臭氧和生物活性炭（biological activated carbon）综合处理的技术。臭氧首先把腐殖质氧化分解为小分子，产生的氧再将繁殖在活性

炭上的霉菌等有机物生物分解。一般使用煤类活性炭，这类活性炭的细孔适合微生物繁殖。

③ 净水器 家庭用净水器已经普及。净水器中使用活性炭主要是为了吸附除去水中的残余氯和三卤甲烷等有害物质。净水器用的活性炭大多采用纤维状活性炭。纤维状活性炭在流水速度很快的情况下吸附能力也不降低。实际上，残余氯不是被吸附在活性炭上，而是同还原剂活性炭反应被分解了。

④ 环境荷尔蒙（激素）的吸附除去 环境中可能扰乱生物正常内分泌的化学物质日益成为人们关注的问题。对于日本环境厅公布的约 70 种化学物质，根据它们的化学结构估算在活性炭上的吸附量，研究表明几乎所有的化学物质都能被活性炭很好地吸附，活性炭能有效地吸附除去环境荷尔蒙^[4,5]。其原因是这些化学物质大多呈强憎水性，在水中的溶解度低，容易被活性炭吸附。如用活性炭能够吸附除去非离子表面活性剂被微生物分解后形成的 4-壬基苯酚。

⑤ 电双层电容器 活性炭具有导电性和吸附性，这些性质可以用于电双层电容器。把活性炭加工成电极，将两个活性炭电极插入到硫酸水溶液中，由外部电源给两个电极施加电压。在电场作用下，硫酸根离子吸附到正极的活性炭表面，氢离子等正离子吸附到负极的活性炭表面。这时即使撤除外加电压，由于两个电极表面上已吸附了离子，形成了电双层，电极被充电。2g 活性炭能够充电 100F 的电荷。电双层电容器能够用作微机和存储器的备用电源，今后还可能应用于制造大容量电容器、汽车用电源、工厂瞬间停电的备用电源、家庭和办公场所的电力储存等。

7.1.5 其他活性炭物质

(1) 分子筛炭

分子筛炭 (molecular sieving carbon) 的孔径接近分子直径, 因为孔径分布窄, 能够把不同直径的分子分离。分子筛炭的制备方法是把萨兰树脂[●]或酚醛树脂等原料经热分解和炭化而成, 也可以再进一步轻微活化生成更小的细孔或使活性炭高温热收缩生成细孔或在热分解炭上再被覆或蒸发一层炭使孔变小^[6]。将变压吸附法 (PSA) 结合使用分子筛炭能够分离各种混合气体。采用这种方法分离气体具有成本低、设备少的优点, 能从焦炉煤气中分离氢、制造高纯改性天然气、从空气中分离氮气。

氮气和氧气在常温时在分子筛炭上的吸附等温线几乎没有差别, 但因为氧分子比氮分子稍小, 氧分子的吸附速度很大^[7], 如图 7-4 所示。利用这种吸附速度的差别能够从空气中分离出氮气。图 7-5 是使用分子筛炭根据 PSA 原理制造氮气的装置。关闭阀门 11、12, 压缩空气经阀门 7 进入吸附塔 1, 氧被吸附, 从吸附塔 1 的上面得到纯氮气。在吸附塔 1 对氧的吸附临界点前, 将压缩空气转送到吸附塔 2 进行吸附分离。同时, 吸附塔 1 用真空泵减压, 使氧脱附。这样, 不断进行吸附和脱附, 就可以连续制造纯氮气。根据 PSA 法能够从空气中制造纯度为 99.9% 的氮气。

● 萨兰 (Saran) 树脂是聚偏氯乙烯树脂或与聚乙烯树脂的共混物。——译者注

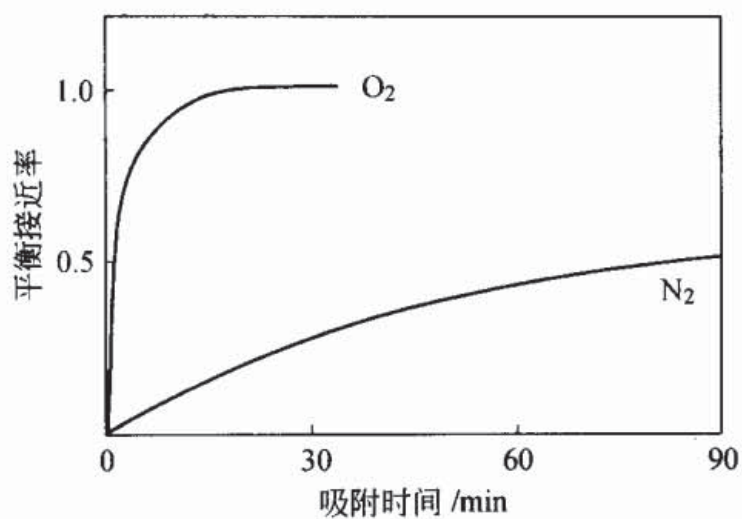


图 7-4 氧气和氮气在分子筛炭上的吸附速度

[K. Knoblauch, Chem. Eng., Nov. 6, 87 (1978)]

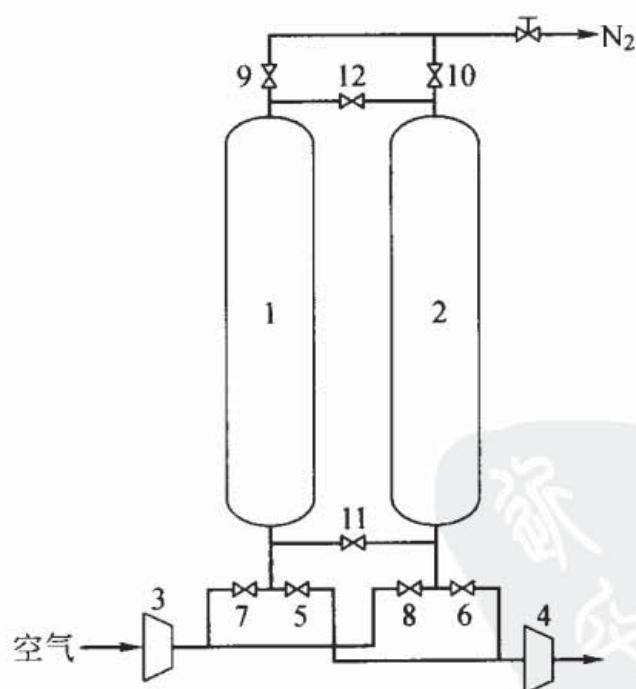


图 7-5 氮气制造装置

1, 2—吸附塔; 3—鼓风机; 4—真空泵; 5~12—阀门

(2) 木炭

古时候就知道木炭 (charcoal) 具有吸附作用, 现在正在积极开发除吸附剂和燃料以外的新用途。木炭的表面积和孔径一般都比活性炭小, 但反过来利用这种特性, 木炭能够比活性炭更有效地吸附除去自来水中的三氯甲烷和地下水中的三氯乙烯。图 7-6 表明比表面积 $641\text{m}^2/\text{g}$ 的日本扁柏对三氯甲烷的吸附量比 $1493\text{m}^2/\text{g}$ 的纤维状活性炭还高^[8]。在吸附低浓度 ($100\mu\text{g}/\text{L}$) 的小分子时, 表面积只决定吸附容量, 微孔的吸附力及其吸附容积才是决定因素, 木炭微孔的吸附力及其吸附容积都大, 所以比纤维状活性炭更适合。此外, 木炭还用于除臭、房屋地板下的湿度调节以及江河湖泊的水质净化。后者的原理和生物活性炭一样。

(3) 骨炭

骨炭 (bone char, bone black) 是把干燥牛骨在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 炭化制成的吸附剂, 含磷酸钙 $70\%\sim 75\%$ 、碳 $8\%\sim 10\%$ 。日本约一半以上的制糖厂使用骨炭对粗糖脱色和精制。骨炭与活性炭不同, 不仅具有脱色作用, 还有离子交换作用, 能够除去水中的重金属离子和氟离子。

(4) 碳纳米管

自从 1985 年发现由 60 个碳原子组成的 C_{60} 这种足球形分子以来, 对由碳五元环和碳六元环构成的各种大小的富勒烯 (fullerenes) 团簇的研究很活跃。1991 年发现了纳米数量级的细圆筒形的碳纳米管, 碳纳米管由碳六元环组成。最近发现, 碳纳米管的内部能够吸附和储存大量的氢^[9,10]。氢是一种绿色能源, 希望将来能出现真正的氢燃料汽车和氢燃料电池汽车。

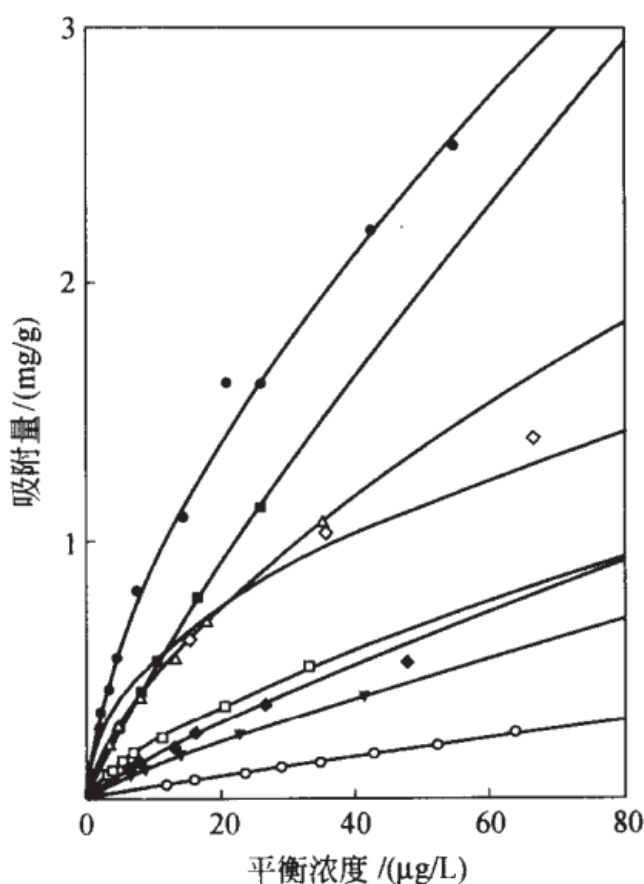


图 7-6 三氯甲烷在活性炭和木炭上的吸附速度

- 日本扁柏木炭；■ 杉木炭；△ 椰子壳活性炭；◇ 纤维状活性炭；
- 煤类活性炭；◆ 枹栎木炭；▼ 备长炭；○ 氯化锌活化的活性炭

7.2 硅胶

硅胶 (silica gel) 是二氧化硅微粒子的三维凝聚多孔体 (这种状态的物质叫做凝胶, gel) 的总称^[11,12]。日本在 1950 年开始工业化制造硅胶, 现在硅胶产品每年达到 1 万吨, 产品有粒状和球状, 直径从几微米到几毫米。用作吸附剂的硅胶要求纯度高、物理化学性质稳定、具有亲水性表面、对极性分子的吸附量大、表面积和孔径分布能大范围可

调、价格便宜等。

7.2.1 硅胶的制造方法

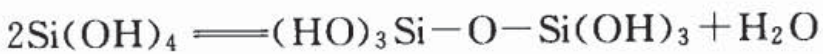
硅胶的工业制造方法是把纯度为 98%~99% 以上的天然硅砂（杂质是 Ti、Zr、Fe、Al、Ca 的硅酸盐和氧化物）和碳酸钠按摩尔比 1 : (3.2~3.7) (JIS3~4 号) 混合熔融，把得到的玻璃溶解在高压温水中。这时硅砂和碳酸钠原料中的大部分杂质以沸石等硅酸盐析出。小规模制造时，把玻璃溶液稀释，慢慢滴入冷稀硫酸并搅拌。大规模制造时，把 10%~20% 的硅酸钠和中等浓度的硫酸在加压下高速从喷嘴喷出，得到硅溶胶。如果制造破碎状硅胶，就可以直接凝胶化处理，制造球状硅胶则调节喷出溶胶的 pH 值，在空气中迅速成为球状凝胶，并落到酸性溶液中。在一定的 pH 值和温度下水热处理一定时间，水洗后，干燥。干燥过程中，要控制蒸发速度使粒子不破碎。

除了上面的制造方法以外，也可以用四氯化硅和乙醇反应制成四乙氧基硅，再把四乙氧基硅溶液蒸馏精制，在一定 pH 值和温度下水解即得溶胶，把水凝胶水洗、干燥。这就是溶胶-凝胶反应。与用硅酸钠作原料得到的产品比较，这种方法的产品纯度高，还容易制成薄片和其他形状，适合作测量试样。此外，用离子交换膜电解硅酸钠，再凝胶化处理，也能得到硅胶。

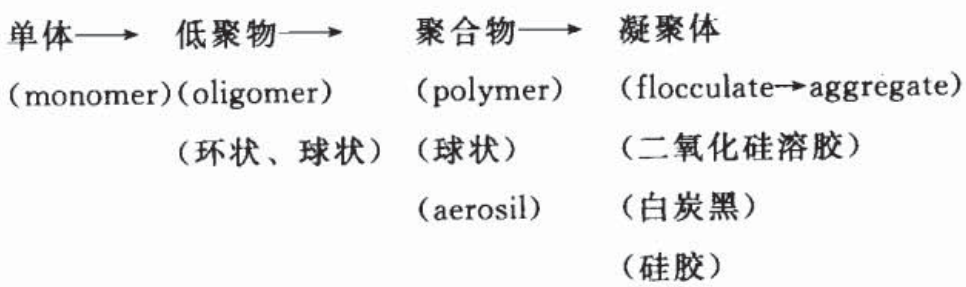
硅胶的吸附等温线是 I 和 IV 的混合型，氮比表面积为 $200\sim700\text{m}^2/\text{g}$ ，粒径约 $5\mu\text{m}\sim5\text{mm}$ ，细孔直径 $1\sim50\text{nm}$ ，由墨水瓶形的中孔和大孔组成。

7.2.2 多孔结构的形成过程^[13]

在前面的各个反应中，首先生成正硅酸 [单硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$]。在溶液含量 1×10^{-4} 以下时，正硅酸单体能够稳定存在，超过这个含量时，羟基之间脱水缩合 (dehydroxylation condensation)。例如生成二聚体：



硅醇键 (silanol group, $\diagup\text{Si}-\text{OH}$) 变成硅氧烷键 (siloxane bond, $\diagup\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\diagdown$)。脱水缩合逐步进行下去，直至形成凝聚体。



聚合物的稳定形态通常是不含细孔的三维球状高分子，很难形成一维或二维高分子。聚合物的粒径随着二氧化硅浓度、脱水缩合反应速度、pH 值、温度和电解质变化。控制分散剂的电解质浓度、pH 值、聚合物粒子的大小、浓度、表面电荷能够使生成的二氧化硅聚合物不凝聚，由溶胶浓缩法能得到 40% 的高浓度二氧化硅溶胶。

如果溶胶不稳定，易发生凝聚，那么在凝聚过程中，聚合物表面的硅羟基之间就形成氢键，再生成硅氧烷键。图 7-7 是计算机模拟二氧化硅聚合物的凝聚过程。图 7-7(a)~图 7-7(d) 是形成一维凝聚体。在高温下，在稀硅酸钠溶液中

常用吸附剂

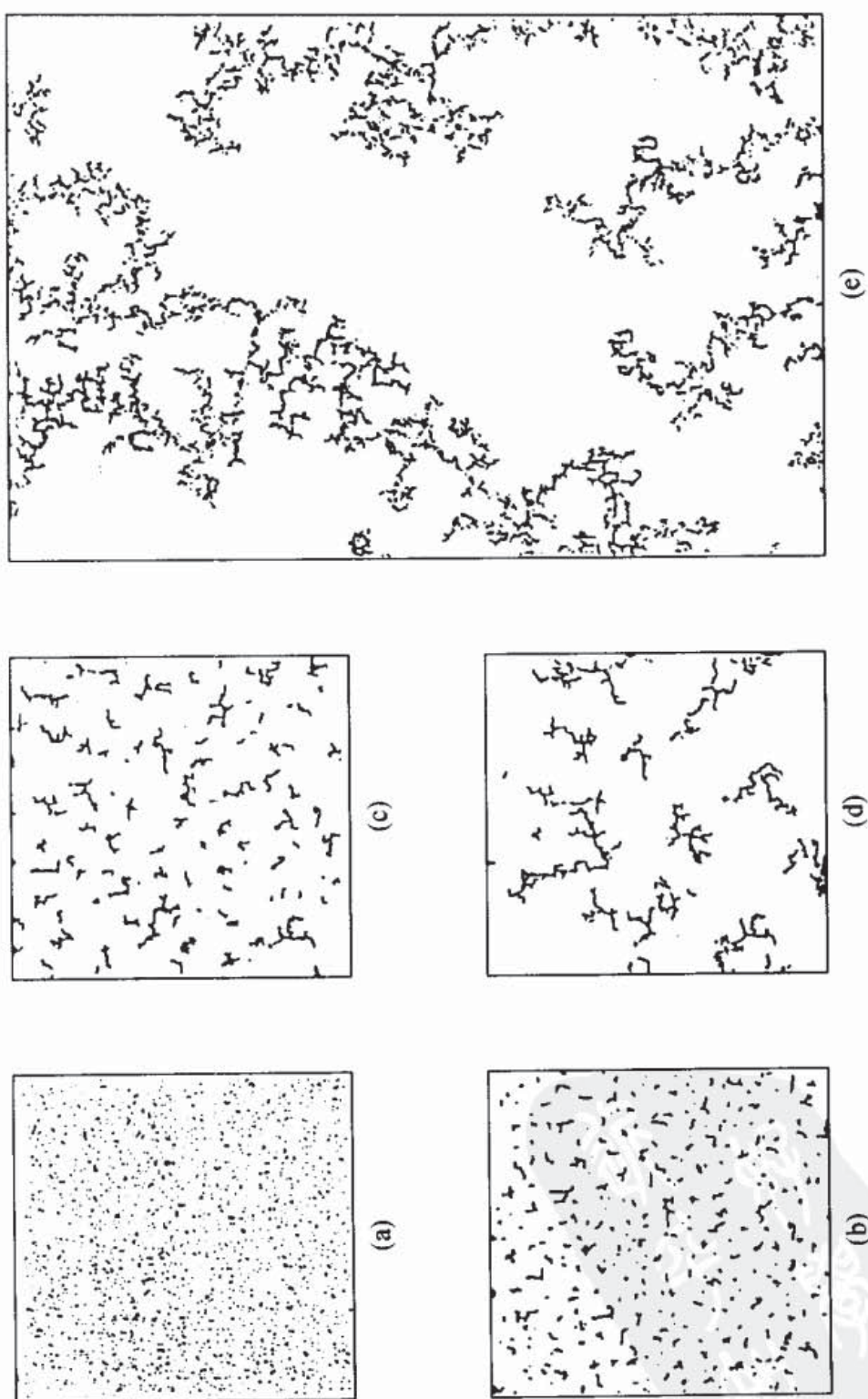


图 7-7 二氧化硅聚合物凝聚过程的计算机模拟
(神保元二、化学工学协会年会 1990 年予稿集)

滴入酸，发生沉淀反应，得到含细孔的白炭黑。如果是较浓的酸性溶胶时，如图 7-7(e)，则发生二次凝聚，生成三维结构的水凝胶。脱去粒子间的水就成为二氧化硅干凝胶。

在凝聚状态时，二氧化硅聚合物凸面的正硅酸溶解度比凹面的溶解度大，凸面上的正硅酸溶解并在凹面析出。这种溶解反应在 pH 值、温度、含水量、离子浓度和气体中水蒸气含量高时进行快。这个过程叫做水热反应 (hydrothermal reaction)。在水热反应中，发生凝胶老化 (aging)，凝胶粒子强度增加，比表面积减少，孔径增大。有些细孔在水热反应过程中被封闭，在细孔表面的硅羟基也被封闭在细孔内。由于用气体吸附法测量不到这些闭孔内的表面积，所以试样发生水热反应后，用气体吸附法测得的有效表面积比硅羟基覆盖的总面积小很多，单位表面积上的硅羟基数表观上就非常小。未老化的凝聚体粒子间的结合弱，容易发生加热脱水和收缩，细孔逐渐减少。老化度越高，脱水干燥引起的收缩就越少，水凝胶的细孔就被保留，细孔径和细孔容积就大。水热反应在干燥工程中也进行。如图 7-7 (e) 所示，在二氧化硅聚合物凝聚体之间的空间根据水热反应的程度能够形成极微孔、微孔、中孔和大孔，硅胶成为含有各种细孔的多孔体。因为细孔是三维网状结构，直径小的孔和直径大的孔混杂在一起，所以等温线的脱附部分呈现出硅胶特有的墨水瓶形的滞后曲线。

7.2.3 硅胶的性质

(1) 宏观性质^[14]

由图 7-8 硅胶的氮吸附等温线可以看到硅胶存在各种孔

结构。水热处理对等温线的形状有很大影响。低温老化后干燥得到微孔，100℃加热老化得到中孔，高温高压加热老化得到大孔。在硅胶吸附水时，由于表面自由硅羟基与第一层水分子形成的氢键结合能同第二层以上的吸附水分子之间形成的氢键结合能没有太大的差别，所以水在中孔和大孔上的吸附等温线只稍微偏离 BET 式。吸附水分子截面积 a_m 的表观大小与表面自由硅羟基的浓度有关，远大于在极性基少的憎水表面上吸附时的截面积 0.11nm^2 。因此不能根据水吸附量求硅胶比表面积，只能根据氮比表面积估算表面自由硅羟基的浓度。硅胶表面和中孔、大孔内的吸附水，凝聚水在 110℃ 左右脱附，微孔内的吸附水、凝聚水必须在 150～170℃ 才脱附。硅胶粒子若短时间内吸附大量水会迅速破碎。

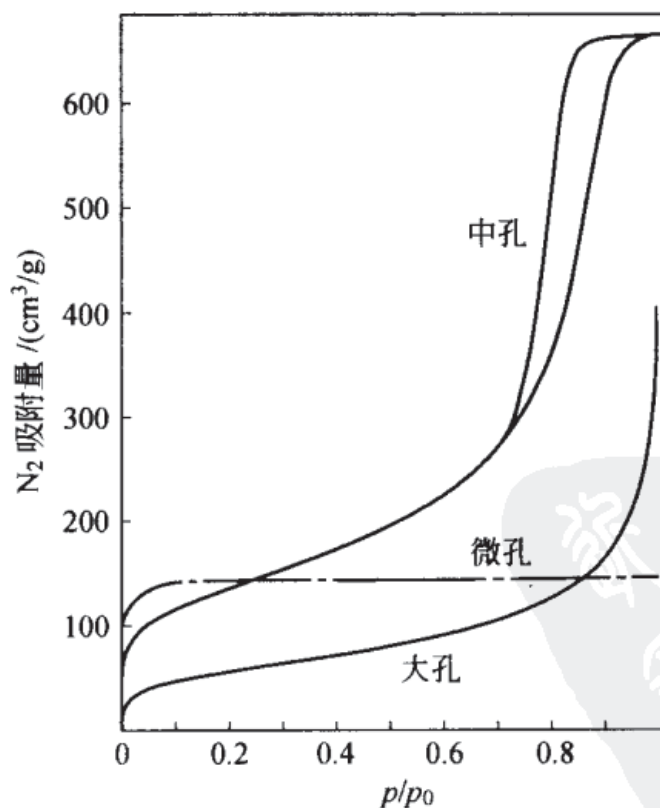


图 7-8 硅胶的氮吸附等温线

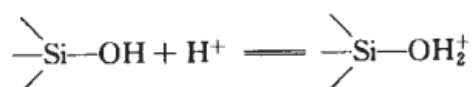
原因是吸附水进入到一次粒子之间，发生急剧的凝聚和收缩。为了防止这种现象发生，必须充分老化（水热反应），增加粒子之间的结合强度。

将硅胶从吸附水的脱附温度加热到 1200℃ 以上时，有 5%~10%（质量比）的水脱出，这是由于各种硅羟基全部脱水缩合产生的。可以采用化学方法测量表面暴露的硅羟基数量，但为了测量包括闭孔内和开孔中的全部硅羟基数量，最好是把 170℃ 的干燥试样加热到 1200℃ 以上，根据质量的减少量计算全部硅羟基数量。

（2）表面结构

① 水凝胶中包含的水 根据硅胶的生成过程，一般认为水凝胶中的水包括二次凝聚体之间的通常意义上的水、中孔和大孔内的毛细管凝聚水、微孔内的填充水以及表面吸附水。在细孔内，水的结构不同于通常的水。水凝胶的骨架结构由于水热反应逐步增强并收缩，在表面产生水（叫脱水收缩，syneresis）。水凝胶表面的硅羟基与干凝胶表面的硅羟基一样，水凝胶在水溶液中的吸附性质在本质上也与干凝胶相同。水凝胶中的水能够按乙醇→丙酮→非极性溶剂的顺序被蒸气压高的溶剂置换，溶剂蒸发后生成密度很小的干凝胶。这种低密度干凝胶用于测量放射线强度。

② 硅胶表面的硅羟基^[15] 硅胶表面被各种硅羟基覆盖，具有氢键、极性和弱电子转移（Bronsted 酸）吸附位。硅羟基带有弱酸性，硅胶是弱固体酸。浆状硅胶和中性水或电解质水溶液平衡时，pH 值为 4~5。当 pH 值改变时，表面电位发生变化：





二氧化硅表面的等电点 (IEP) 为 pH 值 3.0。当溶液 pH 值小于 3.0, 二氧化硅表面带正电, 当 pH 值大于 3.0, 表面带负电。

通过研究水热处理对水凝胶的表面积、硅羟基数量、孔径分布和红外光谱的影响, 硅羟基的化学反应和硅胶在热处理时的变化, 可将硅羟基分为 4 类^[16,17]。

第一类为自由 (孤立) 硅羟基 (free or isolated silanol group)。自由硅羟基在 3478cm^{-1} 存在一个很尖锐的红外光谱峰。在热处理和化学处理不改变表面结构的情况下, 自由硅羟基的表面密度大约为 3 个/ nm^2 。此外, 硅胶的真密度为 2.2g/cm^3 , 与二氧化硅的一种异构体等轴晶系方英石的密度 2.3g/cm^3 接近, 因此一般认为二氧化硅聚合物的本体结构与方英石晶体接近。方英石的 (111) 面具有自由硅羟基。

如 2.5.2 节所述, 自由硅羟基是二氧化硅表面的活性吸附位, 烷氧基化和离子交换等质子化反应性质很显著^[10]。水、氨、醇和其他分子由于与自由硅羟基形成氢键而被表面吸附, 形成第一吸附层。如果第一层是水吸附层, 在水吸附层上面又再吸附相同数量的水分子形成第二吸附层。

自由硅羟基在气相或非极性有机溶剂中, 在室温以上, 与醇、烷基硅烷的氯衍生物、醇盐等表面修饰剂反应, 根据表面修饰剂的种类和覆盖率能够形成各种不同亲水性的二氧化硅表面。这种不同亲水性的二氧化硅能提高在非极性溶剂中的分散性, 还能用作气相或液相中顺相、反相色谱的分离

柱，选择吸附氨基酸和蛋白质等性质非常相似的化合物。此外，使硅酸单体在二氧化钛颜料表面缩聚成为二氧化硅，能够防止表面光化学反应。

自由硅羟基能以 1 个质子对 1 个离子价的比例与金属离子发生交换。还原被交换的金属离子可形成金属原子簇，成为耐酸型负载催化剂。

第二类为粒子间缔合（氢键结合）硅羟基（interparticulate hydrogen-bonded silanol group）。二氧化硅聚合物表面的自由硅羟基与相邻粒子的自由硅羟基通过氢键结合是聚合物粒子凝聚的原因。粒子间缔合硅羟基在 3500cm^{-1} 具有一个很宽的红外光谱峰。粒子间的接触点数（配位数）比面心立方密排结构的配位数 12 小，最多是 10。二氧化硅聚合物的粒径越小，接触面积与总面积的比值越大。因此，凝聚密度越高（孔径小或老化度低）， 3500cm^{-1} 红外光谱峰就越强，粒子间缔合硅羟基与自由硅羟基的比值也越大。水热处理和热处理使粒子间缔合硅羟基脱水缩合变为硅氧烷键，粒子间缔合硅羟基减少，红外光谱峰降低，硅胶的机械强度增加。

第三类为表面缔合（氢键结合）硅羟基（surface hydrogen-bonded silanol group）。硅胶等各种二氧化硅胶体在 pH 值 11 的碱性和高温条件下水热处理后，在 3500cm^{-1} 出现很宽的红外光谱峰。在 400°C 加热，这个谱峰消失，如果吸附水，谱峰又出现。这个谱还可以进行 H-D 同位素交换。据此可以推定二氧化硅粒子表面存在缔合硅羟基。这种表面缔合硅羟基与粒子间缔合硅羟基完全不同，例如不能像方英石晶体（110）面（正 12 面体的一个面）的硅羟基那样形成

一维锯齿状氢键链。二氧化硅表面覆盖了这种硅羟基后，表面溶解度低，难发生离子交换和烷氧基化反应。

第四类是内部硅羟基 (inner silanol group)。水热反应很剧烈时，在 3670cm^{-1} 出现强吸收带。这个谱带随着水热反应的发生变大，不能发生 H-D 同位素交换，不能简单固定这个吸收谱带，一般认为可能是由于闭孔内部的硅羟基。因为硅胶细孔的入口在水热反应过程中被二氧化硅覆盖，最后形成封闭细孔。

缔合硅羟基模型中的邻接模型和孪生模型[●]还存在一些问题。例如，这两种模型的氢键键角 $\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 比 σ 轨道的 180° 小很多。在邻接模型中，表面只形成硅氧烷键的二维结构，不能形成硅氧烷键的三维结构，所以从结晶学看是不合理的。方英石晶体 (100) 面 (正六面体) 可能符合孪生模型，但是，这种孪生模型结构的化学性质应该是不稳定的，能够脱水形成硅氧双键 $\text{Si}=\text{O}$ 这种表面官能团，但实验没有发现方英石晶体有硅氧双键。此外，这两种模型都忽略了二氧化硅的凝聚机理。

7.2.4 杂质的影响

商品二氧化硅的杂质来源于硅砂中的杂质和制造中的残余钠离子，多孔质玻璃还残留有制造过程中加入的硼酸。二

● 邻接模型认为硅羟基中的氢原子与邻接硅羟基中的氧原子形成氢键，同时，前面这个硅羟基中的氧原子还与另一个邻接硅羟基中的氢原子形成氢键，如此循环。孪生模型认为硅羟基中的氢原子与连接在硅原子上的其他氧原子形成氢键，类似于分子内氢键。——译者注

氧化硅表面存在 $\text{Ti}^{4+(2+)}$ 、 Zr^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等金属离子杂质时，会发生各种变化。如离子价或电负性不同的原子混合会产生给电子吸附位或受电子吸附位，Lewis 酸性位或 Bronsted 酸性位使有机化合物发生接触分解反应。如采用这种含杂质的硅胶作干燥剂除去空气中的水蒸气时，空气中的有机物如氟利昂与杂质作用发生分解，使硅胶表面和细孔炭化，硅胶的吸附性能迅速降低。硅胶含碱性离子时，硅胶的烧结温度降低（见 7.2.5），在反复进行加热再生（活化）和吸附时，硅胶的吸附性能降低，寿命缩短。

7.2.5 热性质

硅胶在各种气体中加热时，吸附水在 $100\sim 170^{\circ}\text{C}$ 脱去，然后发生粒子间缔合硅羟基的脱水缩合。碱杂质含量越低，脱水缩合开始温度越高，开始温度最高为 600°C 。在脱水开始的同时，还发生表面积降低和细孔缩小，这就是烧结现象。到最后，在高温下自由硅羟基也开始减少，但内部硅羟基因生成闭孔反而增加。根据杂质含量的不同，大致在 $700\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 收缩最大。同时，内部硅羟基之间脱水缩合产生水蒸气并形成气泡，二氧化硅变软，硅胶起泡，成为海绵状硅胶。杂质 Na^{+} 加速硅酸离子的表面扩散和体积扩散，因此为了提高吸附剂的性能，必须进行盐酸处理，尽可能提高硅胶纯度。

水蒸气在硅胶热处理过程中能加速硅酸离子的表面扩散，所以水蒸气的影响很大。在前处理的加热过程中，当细孔内产生的水蒸气浓度变大时，能加速硅酸离子的表面扩散，在细孔内发生水热反应，改变表面积和细孔结构。因

此，必须控制前处理的气体组成、真空度和试样温度的上升速度使不破坏硅胶表面结构，并及时除去产生的水蒸气。

7.2.6 吸附热

自由硅羟基与水、醇发生氢键，偶极子和 van der Waals 相互作用，在吸附第一层时放出大量的热。硅胶是多孔体，分子在细孔内的扩散时间长，放热速度慢。在设计工业吸附装置时必须考虑吸附热提高吸附剂温度的现象。

7.2.7 硅胶的用途

硅胶的日本工业标准有 JIS K 1150（物理性质测定方法）和 JIS Z 0701（包装用硅胶干燥剂）。硅胶的特点是化学物理性质稳定，能大范围调节表面极性、表面积、细孔径、细孔容积和粉末粒径。由于硅胶具有这些特点，它的用途很广泛。在前面各章已介绍了很多应用实例。

① 选择吸附、干燥剂、吸附剂 用于出口产品的干燥、食品和医药的干燥保存。孔径稍大的中孔硅胶在相对湿度50%~90%时，吸附等温线迅速上升，在湿度高时吸附量大，具有防止高湿和干燥的作用。这种调湿作用可用于美术品、衣服和乐器的保存，房屋地板和壁柜的防止结露、干燥、防虫。

② 食品 用于食品的保存和干燥，啤酒、酱油、酒和醋等发酵液体食品中有害蛋白质的选择吸附去除。在缩短发酵食品的熟化时间、延长保存期、提高质量方面也能发挥作用。

饮用水、自然食品和人体中本来就含有较多的二氧化硅。硅胶及其微粉末的固体结构是无定形的，在水中的溶解度很高，如果不是大量摄入，一般不会引起硅沉着病和体内

结石。

③ 色谱分离柱 用烷基、氨基和卤素置换二氧化硅表面的部分亲水基（羟基），使表面具有不同程度的憎水性和碱性就能控制表面的亲水性质，用于选择吸附并分离各种混合物。高速液相色谱柱最好采用粒径为几个微米且分布窄的球状微粉末。

④ 二氧化硅微粉末 将二氧化硅气凝胶或水凝胶在高压过热水蒸气中用气流粉碎机破碎成粒度分布均匀的微粉末。这种微粉末是球形多孔体，粒径大于几个微米，粒径分布窄，具有细孔结构。性质与干凝胶相似，比表面积为 $700 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。二氧化硅微粉未经改性后，表面具有憎水性质。用于吸附剂、涂料消光剂、高速印刷油墨、树脂膜的防堵剂、黏度控制、粉末干燥、啤酒等液体食品的过滤和有害蛋白质的去除。

⑤ 催化剂及其载体 粒状或微粉末状二氧化硅可以直接用作催化剂，或在表面负载活性金属后作催化剂。由于具有多孔结构，气体分子扩散快，而且耐酸，能在酸性气体中使用。

7.2.8 其他胶体状二氧化硅

下面介绍无定形胶体状二氧化硅产品，高结晶二氧化硅沸石在 7.3 节介绍。

① aerosil 由气态四氯化硅在水蒸气中水解生成。aerosil 是德国 Degussa 公司的商品名称，也是这种二氧化硅的通用名称。同类产品在美国有“Cabosil”。aerosil 是非多孔的极微粉末，粒径几纳米到几十纳米，凝聚性低，单分

散，比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下。把 aerosil 加入到对二氧化硅分散性差的液体中，例如分散在液体树脂中，搅拌液体，二氧化硅就连成线状，黏度降低，显示触变性质，被用作液体增稠剂。

② 白炭黑 在高温下搅拌硅酸钠水溶液并同时滴加硫酸，生成粒径数微米的含微孔和大孔的微粉末，水洗后即得白炭黑。白炭黑是微粉末，比表面积在 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下，容积密度小，碱离子杂质多。在有机物中分散性好的白炭黑可用作橡胶填充剂。白炭黑用作吸附剂、肥料等粉末的增流剂和固结防止剂、农药稀释剂。

③ 高硅黏土 例如酸性白土。由酸处理二氧化硅氧化铝类黏土制得。酸处理后，黏土中氧化铝含量减少，表面积增加。用作助滤剂、吸附剂和催化剂。

④ 二氧化硅溶胶 二氧化硅溶胶 (silica sol) 是高浓度二氧化硅的稳定悬浮液，由单分散、非多孔的球形二氧化硅分散在水中或有机溶剂中形成。用作纸张和纤维的涂覆剂和粘接剂。

⑤ 多孔质玻璃 多孔质玻璃 (porous glass) 和二氧化硅纤维都不是胶体凝聚体，但都是无定形结构。多孔质玻璃是把以硼硅酸钠为主要成分的玻璃在熔融状态下缓慢冷却，分离成氧化硼和二氧化硅两个相，用酸浸蚀使氧化硼相溶解，在含硼的二氧化硅玻璃中生成细孔。由于在浸蚀过程中不溶解的无定形二氧化硅残留在细孔中，在分析吸附特性和细孔结构时，需要用稀碱除去。多孔质玻璃的孔径分布比较均匀，能加工成膜和管。现在正在研究开发将多孔质玻璃用作过滤器和乳化器 (利用多孔性)。通过成型后再煅烧可制

成高二氧化硅玻璃制品 (vycol)。

⑥ 二氧化硅纤维 用酸浸蚀硅酸钠玻璃纤维生成极微孔，能选择性地吸附水和铯离子。

⑦ 硅藻土 由自然界的植物性浮游物分解堆积形成，主要成分是二氧化硅。能登半岛出产硅藻土。骨架很漂亮，具有大孔结构，主要用作助滤剂和隔热材料。

⑧ 硅酸钙 利用水热反应由硅酸钠和硅酸钙盐制成硬硅钙石、雪硅钙石和白钙沸石。是微孔性多孔体，成型性好，用作建筑材料和保温材料。

7.3 沸石

沸石 (zeolite) 原是天然铝硅酸盐矿物的名称^[16]，这种矿物的骨架中含有结晶水，骨架结构稳定，在结晶水脱附或吸附时都不破坏。除了这种天然沸石外，后来还陆续合成了和天然沸石的结构、性质相似的物质，称为人造沸石。如图 7-9 所示，人造沸石的骨架结构基本单元是由周期表中Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ族元素的氧化物构成的四面体，六面体和八面体，这些多面体通过共用顶角、边和面组合形成各种新结构，1 价和 2 价金属离子插在骨架中间使骨架的电荷平衡。现在通常把骨架结构排列规则且在吸附和脱附时骨架结构不破坏的吸附剂和催化剂广义上都叫“沸石”。

7.3.1 天然沸石

天然沸石是一种黏土矿物，由火山喷发的岩浆发生水热

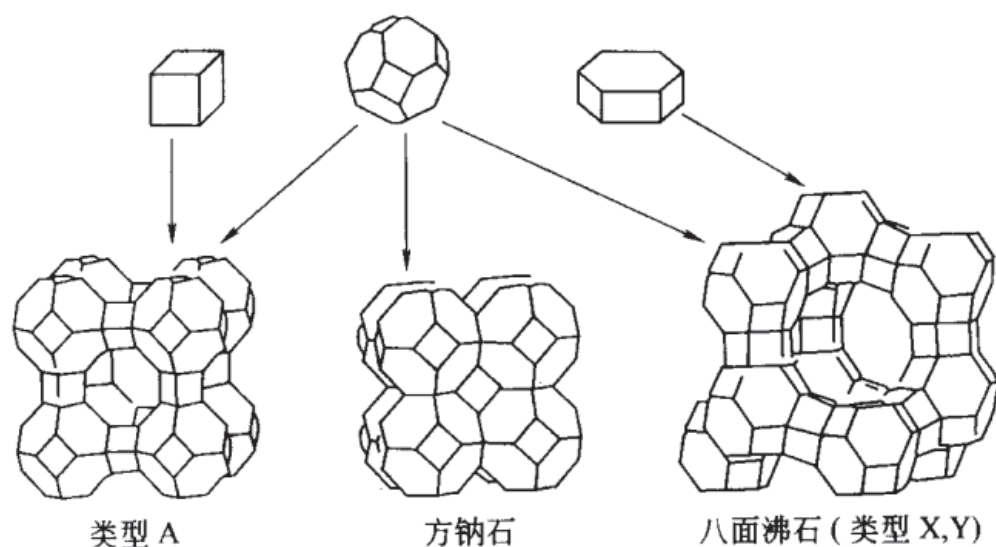


图 7-9 沸石的晶体结构

反应形成，是火山灰的沉积物。天然沸石在日本东北、九州
的火山地区和日本沿海地区广泛分布。自 1756 年第一次发现
沸石——辉沸石（stilbite）以来，至今已经发现了 30 余
种天然沸石矿物。根据晶体结构将沸石分为 9 类，见表 7-3。
沸石这个名字是希腊语“沸腾的石头”的意思，因为加热这
种矿物时产生大量水蒸气。

天然沸石和人造沸石的骨架中包含了大量化学计量的结
晶水。结晶水脱附形成微孔，微孔尺寸随着晶体种类变化。
能够选择吸附分子尺寸比孔径小的非极性分子和极性分子。
晶体内的碱性离子能够与其他离子交换，可用作硬水软化剂
和人造沸石的原料。

7.3.2 人造沸石——分子筛

1940 年合成了与天然沸石的晶体结构和性质类似的新
晶体，UCC 的 Linde 事业部在日本申请了 200 多个人造沸

表 7-3 沸石的类型

名 称	理想的化学组成	晶 系
(1) 方沸石 (analcime)	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}]_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$	等轴
(2) 钠沸石 (natrolite)	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}]_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方
(3) 片沸石 (heulandite)	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜
(4) 钙十字沸石 (phillipsite)	$(\text{K}, \text{Na})_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{11}]_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜
(5) 发光沸石 (mordenite)	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{48}]_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方
(6) 菱沸石 (chabazite)		
菱沸石	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8]_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方
方钠石	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6]_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	等轴
沸石 L	$\text{K}_6\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}]_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$	六方
(7) 八面沸石 (faujasite)		
八面沸石 (沸石 X, Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}]_{260} \cdot \text{H}_2\text{O}$	等轴
沸石 A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]_{27} \cdot \text{H}_2\text{O}$	等轴
沸石 ZSM		等轴
(8) 其他沸石		
(9) 高硅沸石	例如 ZSM-5 (Mobil Oil)	

常用吸附剂

石的制造专利，生产了大量的人造沸石用作选择吸附剂和催化剂。人造沸石的组成是碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属的 1 价和 2 价阳离子的铝硅酸盐晶体。根据碱金属和碱土金属的种类及其含量、反应条件、二氧化硅与氧化铝的比值（一般在 10 以下）的不同，可以制成各种各样的晶体结构。

① 合成方法 人造沸石的制造比较简单。主要原料是二氧化硅、氧化铝、碱金属和碱土金属的氢氧化物。把这些碱性水溶液在适当的 pH 值（一般在 10 以上）、温度（室温 \sim 500 $^{\circ}\text{C}$ ）和压力（与加热的温度有关）下，水热反应一定时间就生成晶体。

二氧化硅原料是溶解度大的二氧化硅凝胶和溶胶，氧化铝原料是铝酸钠和氢氧化钠，或者采用同时含二氧化硅和氧化铝的水铝英石、黏土、火山灰、结晶度小的天然沸石。无论采用哪种原料，都希望采用溶解速度快的胶体原料。此外，根据 Mitcherlich “同形定律”用 Ge、Ga 和 P 原子置换 Si 和 Al 后的产物也用于合成。

天然沸石中偶尔也有粒径几厘米到几毫米的单晶体，一般的人造沸石中几乎都是粒径几微米的微晶胶体。因此作吸附剂时需要使用胶黏剂把微粉末加工成颗粒状、蜂窝形和薄膜使沸石使用方便、并防止微粉末混进吸附质内。胶黏剂的制造方法是把优质黏土、磷酸盐和低熔点玻璃混合后，在低温下煅烧。要求胶黏剂不降低吸附速度。工业胶黏剂一般都含有百分之几的杂质。无论胶黏剂怎么好，沸石在保存过程中都会有不同程度的粉化，这些微粉末容易混入到吸附质中，特别是在水溶液中很难避免混入，所

以吸附处理后必须除去混入的沸石微粉末。加入的胶黏剂也影响沸石的吸附位，吸附性能低于纯净沸石，反应性质也会发生一些变化。人造沸石在制造过程中加入了许多碱性成分，虽然通过酸处理能使钠离子与质子发生交换，但这种酸处理或吸附二氧化碳等酸性气体后容易破坏人造沸石的结构。加热到 500℃ 以上人造沸石开始分解成为无定形。

② 表面特性 图 7-10 是 MS 5A 的氮吸附等温线、Langmuir 图和 t 图。吸附速度由氮分子在微孔内的扩散速度控制，到达平衡的时间特别在温度低时很长，在测量等温线时必须注意。如果是由胶黏剂加工成型的颗粒状沸石，在微晶体之间也有氮分子的扩散。由胶黏剂成型的沸石中存在中孔和大孔，等温线有点与 IV 型类似，在高压时吸附量增加。因为沸石的孔径随着沸石种类变化，表面具有极性，与极性分子发生很强的氢键、偶极子、电子转移相互作用，所以能够用于分离分子大小不同和极性不同的混合气体或混合液体。表 7-4 是各种人造沸石的孔径、细孔容积和可吸附的分子。沸石 3A 的孔径非常小，能够分离醇和水。用沸石作吸附柱能够分析非极性气体的混合物。采用变压吸附法能够从空气中分离得到 99% 的纯氮。沸石能吸附气体中的微量水分和乙醇中的水分，如用于氟利昂的精制、氟利昂被用作冷冻机的冷却剂和 IC 基板的清洗剂。但在反复使用时，与硅胶比较，沸石的力学性能、物理性能和化学性质不稳定，催化活性大，可能引起被干燥物质的分解。

③ 表面吸附位 可以用红外光谱研究沸石表面存在的

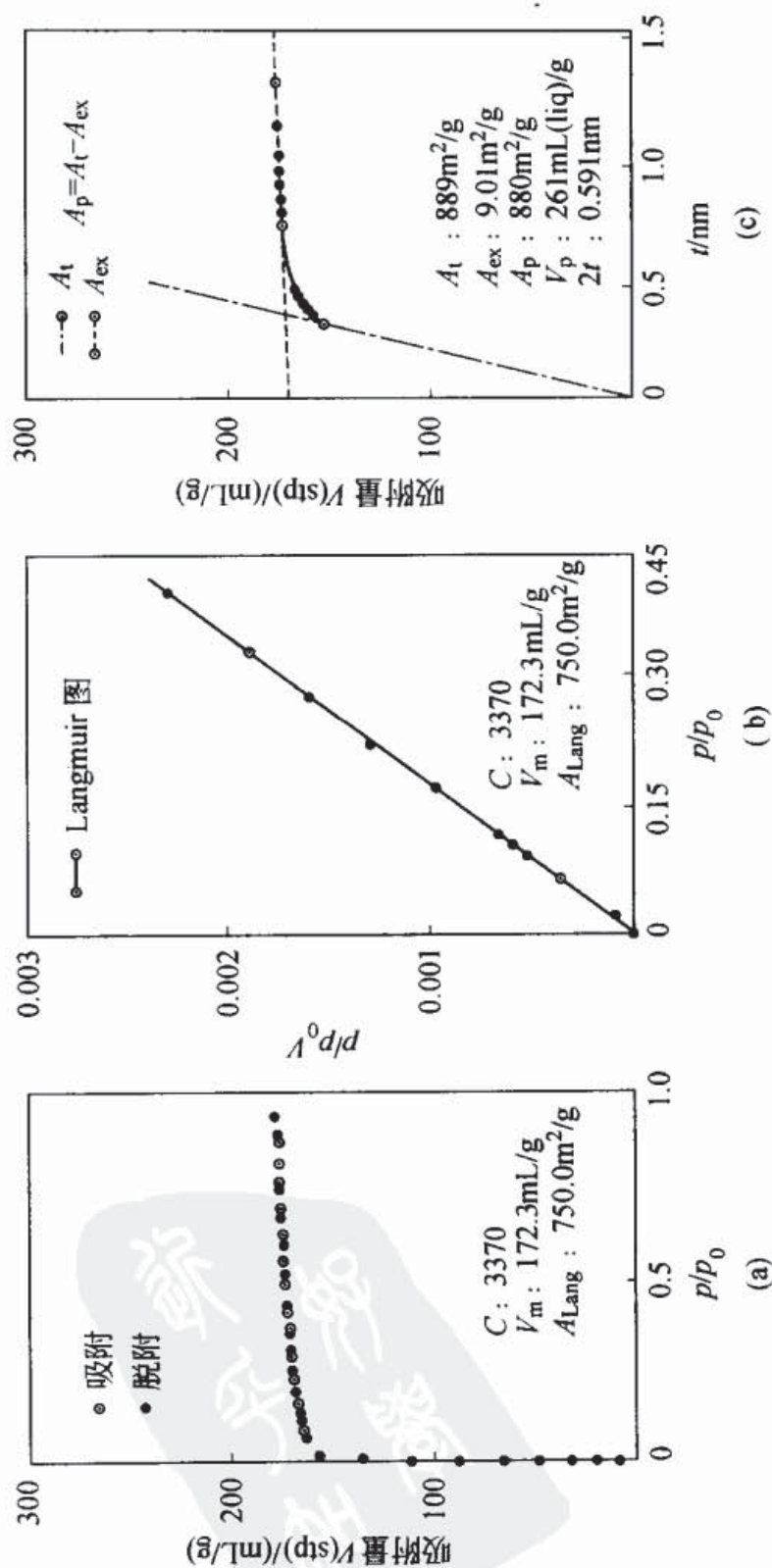


图 7-10 MS 5A 的氮吸附图

(a) 吸附等温线; (b) Langmuir 图; (c) t 图

表 7-4 人造沸石（纯粉末）的孔径、细孔容积和可吸附的分子

类型	离子	孔径 /nm	细孔容积 /(mL/g)	吸 附 分 子
3A	Li	0.3	0.23	H ₂ O, NH ₃ , 甲醇
4A	Na	0.4	0.28	H ₂ O, NH ₃ , 甲醇, CH ₄ , C ₄ H ₆ , O ₂ , N ₂ , CO ₂ 等
5A	Ca	0.5	0.28	H ₂ O, NH ₃ , 甲醇, 正烷烃及其氯的衍 生物等
10X	Ca	0.9	0.30	H ₂ O, NH ₃ , 甲醇, 异烷烃等
13X	Na	1.0	0.34	H ₂ O, NH ₃ , 甲醇, 二丁基胺
ZSM-5	—	0.5		非极性烃

羟基。羟基的基本伸展振动频率在 $3700 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 附近，虽然吸收带弱，羟基少，但吸收峰比较尖锐，一般认为是自由（孤立）羟基。 3740cm^{-1} 附近的峰可能是水热处理、水解或酸处理引起沸石分解形成的无定形的羟基或胶黏剂的羟基。这些羟基可能是一种比较弱的 Brønsted 酸性吸附位，还能与吸附分子形成氢键。

沸石结构中含有硅氧键、铝氧键或由离子引起的电子过剩或电子不足，能够形成电子转移型络合物，是强 Lewis 酸性位或强 Lewis 碱性位。与过渡族元素离子交换后，由于过渡族元素 d、f 轨道的作用能够形成吸附络合物。这些吸附位都具有催化作用，通过选择沸石和交换离子的种类能够制成具有高选择性的催化剂，广泛用于分解、氧化、聚合、脱水、加氢、改质、环化、异构化和烷基化。

沸石晶体内的阳离子有不同的存在形态，如八面沸石有 3 种不同的阳离子存在形态，有些难交换，有些易交换。把天然

沸石或人造沸石反复浸在适当 pH 值的金属盐溶液中, 沸石中原来的阳离子被交换成新阳离子, 能得到不同孔径的沸石。

发光沸石中的 Na^+ 能被 NH_4^+ 迅速交换, 价格便宜, 用于吸附动物排泄物和胶状污泥中的氮化合物。高价离子的交换能力大, 常用于放射性废弃物离子的吸附和玻璃化。沸石的孔径随着交换离子种类发生变化。例如, 对于 A 型沸石, 如是 Na^+ 时就能吸附氧, 如是 K^+ 时就难吸附氧。表面离子的交换也可以改变有效孔径。

沸石能选择吸附直径比孔径小的分子, 这种性质对于分离吸附低浓度杂质特别重要。沸石由于具有离子交换性质, 可以用作硬水软化剂, 还可以用作磷酸钠的替代品加到洗涤剂中防止水的富营养化。

④ 细孔解析方法 有许多沸石含有极微孔, 而且细孔内表面含有很强的酸性吸附位和碱性吸附位。用流动法测量吸附热时, 氮在室温以上也能在极微孔上弱吸附, 可以用氮交换吸附氮, 再用氮交换吸附氮。不仅沸石, 许多物质的极微孔都具有强化学吸附作用。虽然很多情况都采用氮吸附等温线解析细孔结构, 但是必须注意这种作用。为了加快室温以上的吸附速度、确保达到吸附平衡, 有时采用二氧化碳作吸附探针解析极微孔, 但当沸石具有强碱性吸附位时, 由于二氧化碳往往容易碳酸化、与强碱性吸附位反应, 这时就不能采用二氧化碳。在研究吸附和脱附的不可逆性时, 也必须注意这种现象。

7.3.3 高硅沸石——ZSM-5

1977 年 UCC 的 Linde 事业部用纯二氧化硅作原料, 加

入强碱性的三乙基烷基胺。水热处理后，作为模板剂的三乙基烷基胺被夹在二氧化硅晶格之间，煅烧除去三乙基烷基胺后，剩下二氧化硅的晶体骨架，这种晶体具有三维憎水性细孔，细孔直径为 0.5nm。他们把这种晶体命名为“silicalite”，这个研究震惊了世界^[17]。近藤当时还见到了其中的一个研究者——Flannigen 博士。可是，Mobil Oil 公司却首先取得了被称做 ZSM-5 二氧化硅晶体的制造专利，也取得了日本专利，因此，光荣赋给了 ZSM-5。ZSM-5 采用了二氧化硅/氧化铝比 ≥ 10 的高二氧化硅含量的混合物和烷基胺类模板剂^[18]。这些物质与沸石不同，只含很少的硅羟基，表面基本是憎水的，能够在水溶液中吸附分离憎水性化合物。氮吸附等温线一般是 I 型，水吸附等温线接近 IV 型。虽然现在还没有很大的用途，但能够高效回收工业合成中用过的烷基胺。

7.3.4 有序中孔二氧化硅——MCM41、FSM16

在 1950 年就尝试使用烷基胺类模板剂合成有序二氧化硅凝聚结构。Mobil Oil 公司也进行了不懈努力。Mobil Oil 公司以二氧化硅作主要氧化物，用长链烷基伯胺作模板剂，水热处理后，二氧化硅高分子包围模板剂分子，凝聚成蜂窝状，在一层二氧化硅上堆一层模板剂分子，如此重叠，生成二氧化硅凝聚体，模板剂分子在二氧化硅中有序排列。除去模板剂分子后，就得到一系列多孔体，这些多孔体含有孔径一定的中孔，呈蜂窝状，被命名为 MCM41，并取得了包括组成和结构的物质专利^[19]。可是，比这早两年，早稻田大学黑田（丰田公司中央研究所稻垣后来也参加了研究）用层

状硅酸盐黏土 kanemite 作二氧化硅原料以同样的方法合成了与 MCM41 相同的多孔体, 并命名为 FSM16^[20]。Mobil Oil 公司知道后, 觉得这是一个大问题。稻垣在他的论文中介绍了这件事^[21]。稻垣后来还合成了各种不同结构的无定形二氧化硅粒子凝聚体。这类物质被称为有序中孔二氧化硅 (ordered mesoporous silica)。

这些物质的形成机理还不太清楚, 但改变模板剂胺的烷基种类就能够改变孔径这个性质很有意义。部分硅原子还能被其他原子置换。通过表面改性或加入各种元素能够用作孔径均匀的中孔吸附剂、催化剂及其载体。表面改性是通过增加硅羟基, 使之具有两亲性质。这些研究正在积极进行, 有望实现。但是, 这些物质的骨架是无定形二氧化硅的凝聚体, 力学性能差, 只要加压结构就破坏。目前, 正在研究通过改变原料、添加少量元素和改变煅烧方法来克服这些缺点。

7.3.5 其他沸石型物质

(1) 层间架桥多孔体

具有层状结构的二氧化硅和氧化铝等天然黏土或人造黏土和五氧化二钒都是层状结晶的无机化合物, 这些层状结晶无机化合物的层与层之间含有金属离子, 层与层之间的相互作用是 van der Waals 力或静电引力, 比层内的作用力弱, 层与层之间吸附水 (溶胀) 或离子交换后形成层间化合物 (intercalation)^[22]。在层间插入离子或烃能改变层间距离, 但这种变化是可逆的, 不能作为分子的选择吸附剂。为了固定层间距离必须使插入的离子稳定或者把离子置换为其他物

质，置换进入的物质就成为支柱。这类物质叫做层间架桥多孔体，特点是孔径在中孔至大孔范围内可调^[23]。

(2) 其他结晶性微孔体

① 磷酸铝 (AlPO_4) 及其衍生物 天然沸石和人造沸石的基本结构单元是由硅原子的 $\text{Si}-\text{O}$ 和铝原子的 $\text{Al}-\text{O}$ 形成的四面体、八面体，这些多面体组合成沸石的各种笼状结构。 $\text{P}-\text{O}$ 和 $\text{Ga}-\text{O}$ 也能够形成四面体、六面体和八面体，也应该能形成具有各种细孔的合成结晶。在正磷酸和构成骨架的其他元素的氢氧化物胶体中加入模板剂（主要是胺类化合物）和晶体生长剂（如氟离子），调整 pH 值（大多是微酸性）、压力和温度，通过水热反应制得了结晶性微孔体^[24]。最近陆续发现了各种具有不同直径细孔的一维、二维和三维的晶体。例如，铝硅磷酸^[25]、微孔型磷酸镓^[26]、具有二维和三维细孔结构和离子交换作用的磷酸锆及其相关物质^[27]、磷酸钒^[28]等。

② 海泡石 $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 海泡石 (sepiolite) 是一种具有纤维结构的矿物质，土耳其产，是优质的香烟过滤嘴材料。纤维结构之间的缝隙构成微孔和中孔，作为多孔体材料开始受到关注^[29]。

参考文献

- 1) 音羽利郎, 科学と工業, 64, 331(1990).
- 2) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元薫編: 活性炭, 講談社サイエンティフィク(1992)p. 184.
- 3) 安部郁夫, 染色工業, 40, 314(1992).
- 4) 安部郁夫, 用水と廃水, 41, 43(1999).
- 5) 安部郁夫, 岩崎訓, 福原知子, 中西俊介, 川崎直人, 中村武夫, 棚田成紀, 炭素, 234(1998).
- 6) M.M. Dubinin, O. Kadlec, A. Zukal, *Nature*, 207 (4992), 75 (1965).
- 7) K. Knoblanck, *Chem. Eng.*, Nov. 6, 87 (1978).
- 8) I. Abe, N. Ikuta, I. Kawafune, H. Tatsumoto, M. Hitomi, H. Kominami, Y. Kera, *Seikatsu Eisei*, 42, 87 (1998).

- 9) A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, *J. Phys. Chem.* **B102**, 4253 (1998).
- 10) A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Nature*, **386**, 377 (1999).
- 11) 近藤精一, 亀山秀雄, “新しい工業材料の科学”, B-8, 金原出版(1967); 近藤精一, 表面, **10**, 321(1973); K.K. Unger, “Porous Silica”, Elsevier, Amsterdam (1979).
- 12) R.K. Iler, “The Chemistry of Silica”, John Wiley & Sons (1989).
- 13) S. Kondo, *Adsorption Sci. Technol.*, **3**, 109 (1986); 近藤精一, 表面, **24**, 177(1986).
- 14) H. Yamauchi, S. Kondo, *Colloid Polym. Sci.*, **226**, 855 (1980).
- 15) S. Kondo, *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 328 (1980); 近藤精一, 日化, 1985, (1106); T. Ishikawa, *et al.*, *Mem. Osaka Kyouiku Univ.*, III **35**, 29(1986); 近藤精一, 表面, **14**, 419(1977).
- 16) R.M. Barrer, “Zeolites and Clay Minerals”, Academic Press, 1978; B.M. Lok, T.R. Cannan & Messina, *Zeolites*, **3**, 282 (1983).
- 17) R.W. Grose, E.M. Flannigen, U.S. Pat. 4,061,724(1977); E.M. Flannigen *et al.*, *Nature*, **271**, 512(1978).
- 18) B.P. Perline, U.S. Pat., 4,100,262(1978); 日本特許, 昭 53-58499(1978).
- 19) U.S. Patent, 5,057,296(1991); C. T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359**, 710(1992).
- 20) 柳沢, 清水, 黒田, 加藤, 日本化学会 1988 年春期年会予稿集, p. 716; Kuroda *et al.*, 9th Int. Clay Conf., abstract, 222(1989); S. Inagaki, *et al* Proc. 9th International Zeolite Conf., I, 305(1992); S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Commun.*, 680-682(1993).
- 21) 稲垣ら, *J. Soc. Powder Technol. Jpn*, **33**, 868(1996).
- 22) M.S. Whittingham, *et al.*, “Intercalation Chemistry”, Academic press (1982).
- 23) 山中, 表面, **27**, 290(1998).
- 24) M.E. Davis, *et al.*, *Nature*, **331**, 698(1988).
- 25) R.M. Lok, *et al.*, U.S. Patent 4,440,871(1984).
- 26) A.M. Chippindale, A.R. Cowley, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 271(1998).
- 27) “Inorganic Phosphate Materials”, T. Kanazawa, Ed., Kodansha(1989).
- 28) T. Abe, M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, **7**, 1429(1995).
- 29) 大塚ら, 粘土科学, **24**, 1137(1984).

中文索引

(以汉语拼音先后排序)

B

- 白炭黑 254
- 半导体应变型传感器 186
- Kelvin 半径 63, 69
- 比表面积 45
- 比蒸发率 99
- 闭孔 15
- 变温吸附 190
- 变压吸附法 (PSA) ... 4, 238
- 标准吸附等温线 53
- 表观密度 15
- 表面 3
- 表面电荷 12
- 表面覆盖率 41
- 表面官能团 11
- 表面扩散 11, 109, 146, 150
- 表面修饰 28
- 表面张力 3
- 不可逆吸附 8

C

- 层间化合物 264
- 层间架桥多孔体 264
- 差热分析 207
- 插层 96
- 超微孔 14

- 程序升温脱附法 208
- 除臭 235
- 磁悬浮天平 181, 191, 193
- 催化剂载体 13, 25, 227

D

- 大孔 14
- 大孔径分布 81
- 带电序 20
- 单分子层吸附量 41
- 蛋白质吸附 172
- 等电点 24, 248
- 等量微分吸附热 32
- 等张比容 155
- 第二层吸附 171
- 第二 Virial 系数 191
- 电导率 208
- 电负性 10, 27
- 电荷转移相互作用 25
- 电荷转移型 11, 13
- 电荷转移型吸附相互作用 ... 11
- 电容器型压力传感器 185
- 电双层电容器 237
- ζ 电位 23
- 电泳 23
- 电子不足 11, 27, 261
- 电子过剩 11, 27, 261
- 电子天平 181, 193

电子自旋共振	216, 218
Gurvitsch 定律	71
Henry 定律	7
Schultz-Hardy 定律	24
Trouton 定律	151
多孔体	13, 241, 264
多孔质玻璃	254
多组分溶质吸附	139

E

二噁英	236
二氧化硅溶胶	243
二氧化硅纤维	255

F

发热	203
BJH 法	80
Cranston-Inkley 法	76, 80
Dollimore-Heal 法	73
Horvath-Kawazoe 法	95
Pierce 法	77
Saito-Foley 法	95
方英石	248
放射性废气	236
非孔体	13
废水处理	236
沸石	255
分子扩散	105
分子连接性指数	162
分子筛	4, 108, 256
分子筛炭	238

分子占有面积	47
粉末扩散反射	213
浮力	181, 191
负吸附	6

G

高分子吸附	168
高压气体吸附装置	190
Clausius-Clapeyron 公式	202
Dubin-Radushkevich 公式	93
Henry 公式	35, 120
Kelvin 公式	63, 69
Washburn 公式	82
汞压入法	81
孤对电子	26
骨炭	240
固定床	103, 234
光声谱	214
硅沉着病	252
硅胶	241
硅羟基	248
硅酸钙	255
硅藻土	255
π 轨道相互作用	27

H

海泡石	265
核磁共振	218
红外吸收光谱	210
虎克定律	210
化学位移	216

化学吸附 8, 70, 197, 262
 化学需氧量 (COD) 145
 化学药品活化法 229
 环境荷尔蒙 (激素) 237
 辉沸石 256
 活性炭孔径分布 233
 活性炭再生 231
 活性碳纤维 230
 活性碳元素组成 232

J

极微孔 14
 极性表面 12
 碱性位 22
 焦油类物质 229
 阶梯型等温线 34
 接触电位差 20
 接触角 221
 结合等温线 122
 Debye 型介电弛豫 210
 Maxwell-Wagner 型介电
 弛豫 209
 界面 3
 界面张力 9
 浸渍活性炭 235
 净水器 237
 净吸附能法 130
 竞争吸附 8, 96
 局部麻醉药 156
 绝对压力传感器 183
 绝热法 203

K

抗磁化率 219
 可逆吸附 8
 孔径分布 13, 72, 80, 232
 孔容积 13
 孔直径 13
 Kundsén 扩散 106

L

拉曼散射 210, 214
 累计容积曲线 82
 离子交换 24
 离子交换剂 25
 Dubinin-Astakhov 理论 94
 Dubinin-Radushkevich (DR)
 理论 91
 Dubinin-Stoeckli 理论 94
 Langmuir 理论 37
 理想吸附溶液理论 100
 Van der Waals 力 20
 粒径 222
 粒子间缔合硅羟基 249
 粒子内有效扩散系数 109, 147
 连续流动法 196
 两亲性 12
 磷光谱 215
 流动床 103, 234
 流体界面膜 104
 流通法热量计 206

M

毛细管扩散	106
毛细管凝聚	63
密度函数理论 (DFT)	95
模板剂	263, 264
摩尔折射率	130, 155
墨水瓶形孔	70
墨水瓶形滞后	245
木炭	240

N

内部硅羟基	250
凝胶	241

O

偶极子相互作用	18
---------------	----

Q

气体的非理想性	181, 187
气体活化法	229
气体状态方程	180
亲和系数	92
亲水性表面	12
亲液性表面	12
氢键	25
全反射红外光谱	213

R

染料分子	117
热处理	251

热传导法	203
热对流	191
热分析法	207
Tien-Clavet 热量计	203
热重分析	207
容积密度	15
溶剂回收	234
溶解度参数	132
溶胀	7, 264
润湿	221

S

三维凝聚多孔体	241
Rayleigh 散射	222
扫描探针显微镜	9, 220
London 色散力	17
色素吸附法	198
烧结	11, 251
深度净水处理	236
生化需氧量 (BOD)	145
石英弹簧法	191
石英天平法	181
示差膨胀法	208
示差扫描量热法	207
BET 式	43, 125
Freundlich 式	123, 125, 126, 127
Langmuir 式	36
Markham-Benton 式	99
双电层	23
双组分混合气体吸附	96

双组分混合气体

- 吸附等温线 182
- 水热反应 245
- 死容积 182
- 四极子相互作用 19
- 四氯化硅 242
- 四乙氧基硅 242
- Brønsted 酸 27
- Lewis 酸 27
- 酸性位 22

T

- 碳纳米管 240
- 特性曲线 51
- 特异吸附 37
- 体积填充 92
- 同位素置换 212
- 同形定律 258
- t 图法 57, 88
- α_s 图法 60, 88
- 脱附 7
- 脱附热 205
- 脱附速度 37
- 脱水缩合 243

W

- 烷基胺 263
- 微分吸附焓 202
- 微分吸附热 7
- 微孔 57, 84, 177
- 微孔填充 84

微小表面积测定装置 190

无定形固体 9

无机性值 157, 165

物理吸附 8

X

- 吸附 6, 17
- end-on 吸附 173
- side-on 吸附 173
- 吸附等量线 7, 32, 202
- 吸附等温线 57, 115, 118, 119, 135, 164, 177
- 吸附等温线 (混合溶液) ... 137
- 吸附等温线 (稀溶液) ... 135
- 吸附等压线 7, 32
- 吸附剂 6, 227
- BET 吸附理论 40
- Frenkel-Halsey-Hill 吸附理论 51
- Polanyi 吸附理论 49
- 吸附平衡 7
- Gibbs 吸附式 127
- 吸附势 50, 91, 128
- Polanyi 吸附势 91, 128
- 吸附速度 97, 101
- 吸附天平 193
- 吸附现象 1
- 吸附质 6
- 吸附滞后 34, 66, 69, 96
- 吸附装置 103, 234
- 吸热 203

吸收	7
细孔解析法	262
细孔扩散 ...104, 106, 146, 150	
PAN 纤维	230
选择吸附	262

Y

压力传感器	185
液相吸附作用	115
一点法	47, 195
移动床	103, 234
乙二醇吸附法	198, 199
异相催化	13
荧光谱	215
有机性值	157, 165
有序中孔二氧化硅	263
预处理	177
预吸附法	91

Z

憎水性表面	12
憎水性吸附	152
憎水性吸附剂	166
憎液性	12
真密度	15
真实气体状态方程	180
正吸附	6
脂肪酸吸附法	198
中孔	14, 58
准可逆吸附	8
自由(孤立)硅羟基	248
自由基	27, 218
总孔容积	70
总有机碳(TOC)	145
组合化学	224

英文索引

(按英文字母先后排序)

activated carbon	228	FSM16	263
adsorption	6	interface	3
adsorptive	6	MCM 41	263
aerosil	253	surface	3
aggregate	243	surface tension	3
flocculate	243	ZSM-5	262

